

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО КНИТУ)



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по УР
А.В. Бурмистров

А.В. Бурмистров 2019 г.

Программа кандидатского экзамена

02.00.11 «Коллоидная химия»

Казань, 2019 г.

Составители программы:

Зав. каф. ФКХ
(должность)


(подпись)

Галяметдинов Ю.Г.
(Ф.И.О)

Профессор
(должность)


(подпись)

Проскурина В.Е.
(Ф.И.О)

Профессор
(должность)


(подпись)

Шилова С.В.
(Ф.И.О)

Программа рассмотрена и одобрена на заседании кафедры ФКХ
протокол № 10 от 16.04.2019 г.

Зав. кафедрой


(подпись)

Галяметдинов Ю.Г.
(Ф.И.О)

Утверждена Ученым советом Института полимеров
протокол № 5 от 22.04.2019 г.

1. Программа кандидатского экзамена по специальности

Программа разработана на основе программы кандидатского минимума по специальности 02.00.11 – «Коллоидная химия», утвержденной экспертным советом Высшей аттестационной комиссии по химии.

Введение. Определение, основные понятия коллоидной химии

Коллоидная химия - наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях в них. Признаки объектов коллоидной химии: гетерогенность и дисперсность. Количественные характеристики дисперсности: удельная поверхность, кривизна поверхности, дисперсность. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию и по взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды, классификация свободно- и связно-дисперсных систем.

Роль поверхностных явлений и дисперсных систем в природе и химической технологии. Коллоидная химия и наносистемы, нанотехнологии.

1. Термодинамика поверхностных явлений

Основы термодинамики поверхностного слоя. Основные отличия свойств поверхностного слоя от свойств объемных фаз. Способы описания термодинамики поверхностных явлений. Метод избыточных величин Гиббса. Разделяющая поверхность и поверхность разрыва. Поверхностная энергия в обобщенном уравнении I и II начал термодинамики. Природа взаимодействующих фаз и поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение - мера энергии Гиббса межфазной поверхности. Уравнение Гиббса-Гельмгольца для внутренней (полной поверхностной) энергии поверхностного слоя. Зависимость термодинамических параметров поверхностного слоя от температуры.

Поверхностное натяжение и адсорбция. Определение адсорбции. Уравнение состояния при адсорбции. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса (связь поверхностного натяжения с химическим потенциалом). Гиббсовская (избыточная) адсорбция. Поверхностная активность веществ. Поверхностное натяжение, связь со свободной энергией. Зависимость поверхностного натяжения от температуры. Поверхностно-активные, поверхностно-инактивные вещества на разных межфазных границах.

Адгезия, смачивание и растекание жидкостей. Адгезия и когезия. Природа сил взаимодействия при адгезии. Уравнение Дюпре для работы адгезии. Смачивание и краевой угол. Закон Юнга. Связь работы адгезии с краевым углом (уравнение Дюпре-Юнга). Лиофильные и лиофобные поверхности. Измерение краевого угла. Факторы, влияющие на установление равновесия при смачивании. Гистерезис краевого угла смачивания. Влияние ПАВ, температуры и шероховатости поверхности на смачивание. Условия растекания жидкостей. Коэффициент растекания по Гаркинсу. Межфазное натяжение на границе между взаимно-насыщенными жидкостями и правило Антонова. Практическое значение адгезии и смачивания. Флотация.

Дисперсность и термодинамические свойства тел. Дисперсность как термодинамический параметр. Влияние кривизны поверхности на внутреннее давление. Капиллярное давление. Уравнение Лапласа. Капиллярное поднятие жидкости. Уравнение Жюрена. Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью. Уравнение Томсона (Кельвина). Влияние дисперсности на растворимость, константу равновесия химической реакции, температуру фазового перехода. Нанодисперсные системы.

2. Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел

Классификация механизмов адсорбции (физическая адсорбция, хемосорбция и ионообменная адсорбция). Природа адсорбционных сил при физической адсорбции. Уравнение для потенциальной энергии дисперсионного взаимодействия атома (молекулы) с поверхностью тела при адсорбции.

Адсорбция газов и паров на однородной поверхности. Модель и уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ. Особенности физической и химической адсорбции.

Расчет термодинамических параметров адсорбции. Интегральная и дифференциальная энтропия и энтальпия (теплота) адсорбции и смачивания на энергетически однородной и неоднородной поверхностях.

Адсорбция газов и паров на пористых материалах. Количественные характеристики пористых материалов. Пористые тела корпускулярной, кристаллической и губчатой структуры, методы их получения. Классификация пор по Дубинину и теории адсорбции.

Теория капиллярной конденсации. Капиллярно-конденсационный гистерезис. Расчет интегральной и дифференциальной кривых распределения объема пор по размерам.

Особенности адсорбции на микропористых материалах. Потенциальная теория Поляни. Адсорбционный потенциал. Характеристическая кривая адсорбции. Обобщенное уравнение теории Дубинина объемного заполнения микропор, частные случаи этого уравнения (уравнение Дубинина-Радушкевича). Адсорбция газов и паров в химической технологии.

3. Адсорбция из растворов

Обменная молекулярная адсорбция. Уравнение Гиббса для обменной молекулярной адсорбции. Изотерма гиббсовской адсорбции. Уравнение изотермы молекулярной адсорбции с константой обмена и ее анализ. Изотермы избирательной адсорбции, адсорбционная азеотропия.

Ионообменная адсорбция. Классификация ионитов и методы их получения. Основные физико-химические характеристики ионитов. Константа равновесия ионного обмена, формула Никольского. Уравнение изотермы ионного обмена. Практическое использование ионитов.

Адсорбция ПАВ на границе раствора с газом. Влияние строения молекул ПАВ на поверхностную активность (правило Дюкло-Траубе). Зависимость поверхностного натяжения от состава раствора при соблюдении закона Генри и уравнения Ленгмюра. Уравнение Шишковского. Уравнения состояния газообразных поверхностных (адсорбционных) пленок.

Типы поверхностных (адсорбционных) пленок и определение их характеристик. Весы Ленгмюра. Определение строения адсорбционного слоя и размеров молекул ПАВ. Пленки высокомолекулярных и белковых веществ. Методы получения пленок Ленгмюра-Блджетт (ЛБ-пленки).

4. Электроповерхностные свойства дисперсных систем

Образование двойного электрического слоя (ДЭС). Соотношения между электрическим потенциалом и поверхностным натяжением (уравнение Липпмана). Электрокапиллярные кривые и определение параметров ДЭС по этим кривым.

Общие представления о теориях строения ДЭС. Уравнение Пуассона-Больцмана для диффузной части ДЭС и его решение. Уравнение Гуи-Чепмена. Толщина диффузного слоя

и влияние на нее различных факторов. Емкость ДЭС. Двойной электрический слой по теории Штерна, перезарядка поверхности. Строение мицеллы гидрофобного золя.

Электрокинетические явления. Электрокинетический потенциал и влияние на него различных факторов. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для электроосмоса и электрофореза. Эффекты, не учитываемые этим уравнением (поверхностная проводимость, электрофоретическое торможение, релаксационный эффект). Практическое использование электрокинетических явлений.

5. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Броуновское движение и его молекулярно-кинетическая природа. Связь между сдвигом частиц и коэффициентом диффузии (закон Эйнштейна-Смолуховского). Экспериментальная проверка закона Эйнштейна-Смолуховского. Следствия из теории броуновского движения. Осмотическое давление ультрамикроретерогенных систем.

Связь размеров частиц со скоростью их осаждения. Закон Стокса. Седиментационный анализ полидисперсных систем. Кривая седиментации. Кривые распределения по размерам частиц дисперсной фазы. Седиментация в центробежном поле. Равновесное ультрацентрифугирование как абсолютный метод определения массы частиц. Седиментационно-диффузионное равновесие, гипсометрический закон Лапласа-Перрена.

6. Оптические свойства и методы исследования дисперсных систем

Явления, наблюдающиеся при распространении света в дисперсных системах. Рассеяние малыми частицами поляризованного и неполяризованного света. Уравнение Рэлея. Турбидиметрия и нефелометрия. Определение размеров частиц, не подчиняющихся уравнению Рэлея (уравнение Геллера). Теория Рэлея-Ганса-Дебая. Уравнение Дебая для определения молекулярных и мицеллярных масс. Теория Ми. Квазиупругое (динамическое) светорассеяние, фотон-корреляционная спектроскопия.

Темнопольная микроскопия. Щелевой ультрамикроскоп. Конденсор темного поля. Люминесценция (метод зонда). Рентгено-фазовый анализ мицеллярных объектов. Световая микроскопия в проходящем свете. Электронная микроскопия и ее виды.

7. Получение, агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Общие вопросы устойчивости дисперсных систем. Седиментационная и агрегативная устойчивости систем. Лиофильные и лиофобные системы: самопроизвольное образование одних и необходимость стабилизации других. Критерий лиофильности систем по Ребиндеру-Щукину. Растворы коллоидных ПАВ и ВМС как лиофильные системы. Процессы в дисперсных системах, обусловленные агрегативной неустойчивостью: изотермическая перегонка, коалесценция, коагуляция.

Получение лиофобных дисперсных систем. Методы диспергирования. Уравнение Ребиндера для работы диспергирования. Гомогенная и гетерогенная конденсация. Метастабильное состояние. Свободная энергия образования зародыша новой фазы, критический радиус зародыша. Две стадии образования новой фазы (теория Гиббса-Фольмера) - нуклеация (зародышеобразование) и рост частиц. Связь кинетики образования новой фазы с пересыщением. Управление дисперсностью при гомогенной конденсации.

Кинетика коагуляции лиофобных систем. Быстрая и медленная коагуляция. Кинетика коагуляции по Смолуховскому. Уравнение скорости коагуляции, константа скорости и время половинной коагуляции. Зависимость числа частиц разного порядка от времени.

Агрегативная устойчивость лиофобных систем. Факторы устойчивости лиофобных систем. Основные положения теории ДЛФО. Расклинивающее давление и его составляющие. Уравнение для расклинивающего давления и энергии электростатического отталкивания при парном взаимодействии. Уравнение для энергии притяжения между частицами. Потенциальные кривые взаимодействия частиц в ионостабилизированных дисперсных системах. Потенциальный барьер и его зависимость от толщины диффузного слоя. Современные направления развития теории ДЛФО.

Электролитная коагуляция; нейтрализационная и концентрационная коагуляции. Порог коагуляции. Влияние на порог коагуляции заряда ионов электролита. Правило Шульце-Гарди (закон Дерягина). Коагуляция смесями электролитов. Пептизация коагулятов.

Модели агрегации в дисперсных системах, агрегаты как фрактальные системы. Особенности дисперсных систем, стабилизированных ВМС и ПАВ.

Системы с жидкой дисперсионной средой. Лиозоли, жидкие кристаллы, суспензии. Стабилизация и коагуляция зелей и суспензий в водных и органических средах.

Осаждение, фильтрация суспензий и использование коагулянтов, флокулянтов и ПАВ. Технические суспензии и пасты минеральных и органических веществ.

Эмульсии, их классификация. Стабилизация эмульсий ПАВ, ВМС и порошками. Обращение фаз эмульсий. Определение типа эмульсий. Разрушение эмульсий. Деэмульгаторы. Эмульсии в природе, технике и химической технологии.

Пены, их стабилизация и разрушение. Тонкие пленки (серые, черные). Поверхностное натяжение тонких пленок. Эффекты Гиббса и Марангони-Гиббса.

Системы с газообразной дисперсионной средой. Аэрозоли: дымы, пыли, туманы. Получение, свойства и способы разрушения аэрозолей. Факторы стабилизации аэрозолей. Физические основы улавливания аэрозолей на фильтрах. Порошки, их текучесть, склонность к коагуляции. Физико-химические основы переработки порошков.

Системы с твердой дисперсионной средой. Факторы стабилизации в системах с твердой дисперсионной средой. Высокопористые материалы - адсорбенты и катализаторы. Пенопласты, пенобетон, пеностекло. Наполненные и закристаллизованные стекла и эмали. Наполненные полимеры, композиционные материалы. Металлические сплавы.

8. Поверхностно-активные вещества

Общая характеристика и классификация ПАВ. Свойства водных растворов ПАВ. Мицеллообразование. Влияние длины углеводородного радикала на критическую концентрацию ассоциации и ККМ. Точка Крафта. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), гидрофильно-олеофильное соотношение и их определение. Энтропийная природа мицеллообразования в водной среде. Факторы, влияющие на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Методы определения ККМ. Образование мицелл в неводной среде (обратных мицелл). Термодинамика мицеллообразования. Квазихимический и псевдофазный подходы. Солюбилизация. Микроэмульсии. Основные факторы моющего действия в водной и неводной среде. Смеси ИПАВ и НПАВ.

Строение и полиморфные превращения мицелл. Классификация жидкокристаллического состояния. Фазовые переходы в жидкокристаллических системах. Лиотропные жидкие кристаллы. Мембраноподобные системы (везикулы).

9. Растворы высокомолекулярных соединений

Фазовые диаграммы растворов полимеров. Термодинамический критерий деления растворов на разбавленные и концентрированные.

Конформационное состояние макромолекулы. Размеры и форма макромолекулы в растворе. Свойства гауссова клубка. Термодинамика набухания и растворения полимеров. Межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия в растворах полимеров. Свойства разбавленных растворов полимеров. Осмотическое давление. Термодинамическое сродство полимеров к растворителю и его критерии. Температура Флори. Характеристическая концентрация как граница разбавленных растворов полимеров. Концентрированные растворы полимеров. Применение правила фаз Гиббса к растворам полимеров. Растворы полиэлектролитов. Белковые системы, комплексы полиэлектролитов и ПАВ.

10. Структурообразование в дисперсных системах и их реологические свойства

Структурообразование в дисперсных системах. Формирование структур в различных дисперсных системах как частный случай коагуляции. Коагуляционно-тиксотропные и конденсационно-кристаллизационные структуры. Типы и прочность контактов между частицами в структурированных дисперсных системах. Влияние дисперсионной среды, ПАВ и электролитов на силы сцепления в контактах. Теория структурообразования - основа получения новых материалов.

Реологический метод исследования дисперсных систем. Основные понятия. Реологические параметры. Реологические модели идеальных тел (Гука, Сен-Венана-Кулона, Ньютона). Принципы моделирования реологических свойств тел. Упруговязкое, вязкоупругое, вязкопластическое тела (модели Максвелла, Кельвина-Фойгта, Бингама).

Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам. Ньютоновские и неньютоновские жидкости. Псевдопластические и дилатантные жидкости. Тиксотропия и реопексия. Бингамовские и небингамовские твердообразные тела. Методы измерения вязкости. Вязкость жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем. Уравнение Эйнштейна. Уравнения Штаудингера, Марка-Куна-Хаувинка и Хаггинса для растворов полимеров.

Реологические свойства структурированных жидкообразных и твердообразных систем. Типичные кривые течения. Характеристики прочности структуры. Зависимость вязкости от напряжения сдвига. Полная реологическая кривая.

Золь-гель процесс получения различных материалов как контролируемый переход от свободнодисперсной системы (золя) к связнодисперсной (гелю) и материалу.

2. Учебно-методическое и информационное обеспечение программы кандидатского экзамена:

а) основная литература:

1. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей. – СПб.: Лань, 2013.
2. Илюшин, Владимир Александрович. Физикохимия наноструктурированных материалов/ Новосибирск: 2013.- 105, [2] с.. ISBN: 978-5-7782-2215-1.
3. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2011.
4. Израелашвили Д.Н. Межмолекулярные и поверхностные силы: Пер. с англ.-М.: Научный мир, 2011.
5. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2011.
6. Гельфман М., Ковалевич О., Юстратов В. Коллоидная химия. СПб.: Издательство "Лань", 2010. – 336 с.

б) дополнительная литература:

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Из-во: Лань, 2010. 416с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: ООО ТИД «Альянс», 2009.
3. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Юрайт, 2014.
4. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Из-во: ГЭОТАР-Медиа, 2012. 352с.
5. Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия. Из-во: ГЭОТАР-Медиа, 2014. 752с.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы

Научная электронная база данных издательства Elsevier, <http://www.sciencedirect.com/>.

Научная электронная база данных издательства Springer, <http://www.springerlink.com/>.

<http://www.chem.vsu.ru/content/files/verezhn.pdf>

<http://tf.npi-tu.ru/assets/tf/kht/files/Pyaterko/Metod/metodichka-po-kol-xim-vms.pdf>

<https://pl.b-ok.cc/book/3134694/33c355>

<https://ru.b-ok.cc/book/2996319/5755d5>

http://portal.tsuab.ru/Uch_2013-1/10.pdf

https://www.omgtu.ru/general_information/institutes/petrochemical_institute/department_of_quot_physical_chemistry_quot/training-activities/kol_chem.pdf